



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 41 28 692 A 1**

⑤1 Int. Cl.⁵:
C 07 C 49/17
C 07 C 45/52

②1 Aktenzeichen: P.41 28 692.8
②2 Anmeldetag: 29. 8. 91
④3 Offenlegungstag: 4. 3. 93

DE 41 28 692 A 1

⑦1 Anmelder:
Henkel KGaA, 4000 Düsseldorf, DE

⑦2 Erfinder:
Fleckenstein, Theo, Dr., 4010 Hilden, DE; Göbel,
Gerd, Dr., 5000 Köln, DE; Haberlandt, Klaus, 4100
Duisburg, DE

⑤4 Verfahren zum Herstellen von Acetol

⑤7 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Herstellen von Acetol durch Dehydratisieren von Glycerin bei höheren Temperaturen. Als industriell einsetzbares Verfahren mit hohen Ausbeuten und Umsätzen wird vorgeschlagen, daß Glycerin mit einem heterogenen, ein Element der ersten und/oder achten Nebengruppe enthaltenden Hydrier-/Dehydrierkatalysator bei Temperaturen zwischen 180 und 400°C zu Acetol und Wasser umgesetzt wird.

DE 41 28 692 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Herstellen von Acetol durch Dehydratisieren von Glycerin bei höheren Temperaturen.

5 Acetol oder Hydroxyaceton wird unter anderem als Reduktionsmittel beim Färben mit Küpenfarbstoffen verwendet (Zeitschrift "textil praxis international" 1989, Seite 737). Es ist ferner ein Ausgangsstoff für Heterocyclensynthesen und kann beispielsweise zum fermentativen Herstellen von R(-)-1,2-Propandiol verwendet werden (DE 38 30 253 A1).

10 In technischem Maßstab wird Acetol hauptsächlich durch katalytische Oxidation, ausgehend von 1,2-Propandiol (Chem. Eng. News 43 (1965)) oder durch Dehydrierung von 1,2-Propandiol gewonnen (DE 23 13 957 B).

Wirtschaftlich interessant wäre jedoch auch ein Verfahren, das von Glycerin als Ausgangsstoff ausgeht. Bekannt ist die Dehydratisierung von Glycerin bei Temperaturen zwischen 430 und 450°C ("Liebigs Annalen der Chemie", 1904, Band 335, Seiten 209 bis 223). Dabei wird Glycerin langsam durch eine mit Bimsstein gefüllte erhitzte Röhre geleitet. Der Versuch dauert bei einem Einsatz von 250 g Glycerin ungefähr 16 Stunden. Man erhält viel Graphit und ein braungefärbtes Destillat, das Acetol, Wasser, Formaldehyd, Acetaldehyd, Acrolein, nicht umgesetztes Glycerin und andere Stoffe enthält. Eine fraktionierte Destillation ist notwendig, um aus dem Reaktionsgemisch wäßriges Acetol bzw. fast wasserfreies Acetol zu gewinnen. Ein solches Verfahren eignet sich nicht für den großtechnischen Einsatz. Nur 73% des eingesetzten Glycerins werden umgesetzt und nur 7,5% Acetol findet sich schließlich im Reaktionsgemisch, wie den im Artikel genannten Zahlen entnommen werden kann. Ferner verläuft die Reaktion sehr langsam.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, das eingangs genannte Verfahren zu verbessern, so daß es industriell einsetzbar ist und erheblich höhere Ausbeuten und Umsätze ermöglicht. Im Reaktionsgemisch sollen hauptsächlich Acetol und Wasser und nur geringfügige Mengen an Nebenprodukten vorhanden sein.

25 Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß Glycerin mit einem heterogenen, ein Element der 1. und/oder 8. Nebengruppe enthaltenden Hydrier-/Dehydrierkatalysator bei Temperaturen zwischen 180 und 400°C zu Acetol und Wasser umgesetzt wird.

Der Umsatz von Glycerin liegt zwischen 85 und 99,8% und die Selektivität zu Acetol liegt überraschend hoch zwischen 60 und 85%. Es werden relativ hohe Raumzeitausbeuten erreicht. Propandiol wird als Zwischenprodukt in kleineren Mengen ebenfalls gebildet. Glycerinoligomere sind nicht nachweisbar. Auch die anderen oben genannten Nachteile des bekannten Verfahrens treten erfindungsgemäß nicht auf.

30 Umsätze und Selektivität sind besonders hoch, wenn wasserfreies Glycerin eingesetzt wird. Noch bessere Ergebnisse erhält man, wenn das eingesetzte Glycerin mit einem kurzkettigen sekundären Alkohol, insbesondere Isopropanol verdünnt ist. Dieses ist aus dem Reaktionsgemisch leicht abtrennbar.

Insbesondere wird vorgeschlagen, daß die Reaktion bei Temperaturen zwischen 240 und 300°C, insbesondere bei etwa 280°C durchgeführt wird.

35 Vorzugsweise enthält der Katalysator Kupfer, insbesondere auf einem Träger feinverteiltes Kupfer oder Kupferoxid. Auch die Verwendung von Kupferchromit, Kupfer-Zinkoxid, Kupfersilikat, Kupfer-Aluminiumoxid oder Kombinationen davon, eventuell mit Promotoren, ist vorteilhaft.

Aus wirtschaftlichen Gesichtspunkten ist es interessant, daß das Verfahren bei Drücken unter 20 bar durchgeführt wird.

40 Insbesondere für den industriellen Einsatz ist es vorteilhaft, wenn der Katalysator als Festbett vorliegt. Der Flüssigkeitsdurchsatz pro Stunde und Katalysatorvolumen liegt dabei zwischen 0,1 und 10 h⁻¹. Die Reaktionstemperatur läßt sich besonders gut steuern und einstellen, wenn das Verfahren in einem Röhrenreaktor durchgeführt wird. Aber auch die Verwendung anderer Reaktionstypen ist möglich.

45 In einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung werden nichtumgesetztes Glycerin und gegebenenfalls der zugegebene kurzkettige sekundäre Alkohol zum Einsatzprodukt zurückgeführt.

Im folgenden werden Ausführungsbeispiele der Erfindung näher beschrieben. Die Erfindung ist aber nicht auf diese Beispiele beschränkt.

Beispiel 1

50 Ein Liter Katalysator (Typ Cu-Chromit, 0203T, Tabletten mit 4 mm Durchmesser und Dicke, Produkt der Fa. Engelhard) wurden in ein thermalölbeheiztes Reaktionsrohr aus Stahl eingefüllt, getrocknet und mit 1% Wasserstoff in Stickstoff bei einer Temperatur zwischen 150°C und 200°C reduziert. Anschließend wurde der Katalysator unter einem Stickstoffstrom von 0,5 Nm³/h auf 260°C aufgeheizt. 310 ml wäßriges Glycerin mit 80 Gew.-% Glycerinanteil wurde bei LHSV von 0,25 h⁻¹ mit einer Pumpe über einen Vorerhitzer zudosiert. Der Versuch wurde drucklos, d. h. bei Atmosphärendruck durchgeführt. Das erhaltene Reaktionsgemisch wurde abgekühlt. Die auskondensierten Bestandteile wurden in einem Abscheider aufgefangen.

60 Das Reaktionsgemisch enthielt in Gew.-%: 13,5% nicht umgesetztes Glycerin, 30,1% Acetol, 4,0% Propandiol, 12,7% nicht identifizierte, wasserlösliche Komponenten und 34% Wasser.

Beispiel 2

65 Der Versuch wurde wie in Beispiel 1 durchgeführt. Allerdings wurde auf 280°C aufgeheizt. Das Reaktionsgemisch enthielt in Gew.-%: 7,2% nicht umgesetztes Glycerin, 36,4% Acetol, 3,6% Propandiol, 11,5% nicht identifizierte, wasserlösliche Komponenten und 35% Wasser.

Beispiel 3

Der Versuch wurde wie in Beispiel 1 durchgeführt. Aber es wurde 1000 ml/h 80%iges wäßriges Glycerin zudosiert. Die Analyse ergab in Gew.-%: 9,9% nicht umgesetztes Glycerin, 24,8% Acetol, 7,4% Propandiol, 6,6% nicht identifizierte, wasserlösliche Komponenten und 38% Wasser.

5

Beispiel 4

Unter sonst gleichen Bedingungen wie in Beispiel 1 wurde auf 280°C aufgeheizt und 1000 ml 80%iges Glycerin eingesetzt. Die Analyse ergab 9,0% Glycerin, 30,7% Acetol, 4,8% Propandiol, 8,7% nicht identifizierte Komponenten und 38% Wasser.

10

Beispiel 5

Unter sonst gleichen Bedingungen wie in Beispiel 1 wurde auf 300°C aufgeheizt und 310 ml 80%iges wäßriges Glycerin eingesetzt. Die Analyse ergab in Gew.-%: 0,3% Glycerin; 18,5% Acetol; 1,3% Propandiol; 9,3% nicht identifizierte wasserlösliche Komponenten und 41,3% Wasser.

15

Beispiele 6 bis 11

Unter sonst gleichen Bedingungen wie in Beispiel 1 wurde 99,5%iges Glycerin eingesetzt und bei verschiedenen Temperaturen und Durchsätzen umgesetzt. Die Analysenergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

20

Beispiele 12 bis 14

Unter sonst gleichen Bedingungen wie in Beispiel 1 wurde 99,5%iges Glycerin mit Isopropanol im Gewichtsverhältnis 80 : 20 verdünnt und bei verschiedenen Temperaturen und Durchsätzen umgesetzt. Die Analysenergebnisse sind in Tabelle 2 aufgeführt.

25

Tabelle 1

30

Einsatz: Glycerin (99,5 Gew.-%)

	Beispiel 6	7	8	9	10	11	
Durchsätze (ml/h)							
Glycerin	250	800	800	250	250	800	
LHSV (1/h)	0,25	0,8	0,8	0,25	0,25	0,8	
Reaktionstemperatur (°C)	300	300	280	280	260	260	
Zusammensetzung Reaktionsgemisch (Gew.-%)							
Glycerin	<0,2	0,6	1,0	0,5	1,7	3,1	
Acetol	29,6	38,0	42,8	46,0	47,6	43,6	
1,2-Propandiol	1,4	2,5	3,2	2,2	3,6	6,3	
Wasser	26,1	25,1	25,4	23,3	23,0	24,4	
nicht identifizierte wasserlösliche Komponenten	12,0	8,5	3,9	5,5	5,4	4,4	
Rest	30,7	25,6	23,7	23,5	18,7	18,3	

35

40

45

50

55

60

65

Tabelle 2

Einsatz: Glycerin (80 Gew.-%)/i-Propanol (20 Gew.-%)

	Beispiele		
	12	13	14
Durchsätze (ml/h)			
Glycerin	250	250	320
i-Propanol	60	60	80
LHSV (1/h)	0,25	0,25	0,32
Reaktionstemperatur (°C)	280	300	300
Zusammensetzung Reaktionsgemisch (Gew.-%)			
Glycerin	< 0,2	< 0,2	< 0,2
Acetol	53,6	51,1	52,2
1,2-Propandiol	1,8	1,5	1,4
i-Propanol	8,1	8,2	9,6
Wasser	18,4	19,4	19,6
nicht identifizierte wasserlösliche Komponenten	7,4	8,8	6,4
Rest	10,8	10,8	10,6

Patentansprüche

1. Verfahren zum Herstellen von Acetol durch Dehydratisieren von Glycerin bei höheren Temperaturen, **dadurch gekennzeichnet**, daß Glycerin mit einem heterogenen, ein Element der 1. und/oder 8. Nebengruppe enthaltenden Hydrier-/Dehydrierkatalysator bei Temperaturen zwischen 180 und 400°C zu Acetol und Wasser umgesetzt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß wasserfreies Glycerin eingesetzt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß das eingesetzte Glycerin mit einem kurzkettigen sekundären Alkohol, insbesondere Isopropanol verdünnt ist.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Reaktion bei Temperaturen zwischen 240 und 300°C, insbesondere bei etwa 280°C durchgeführt wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Katalysator Kupfer, insbesondere auf einem Träger feinverteiltes Kupfer oder Kupferoxid enthält.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß es bei Drücken unter 20 bar durchgeführt wird.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Katalysator als Festbett vorliegt und der Flüssigkeitsdurchsatz pro Stunde und Katalysatorvolumen zwischen 0,1 und 10 h⁻¹ liegt.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß nichtumgesetztes Glycerin und gegebenenfalls der zugegebene kurzkettige sekundäre Alkohol zum Einsatzprodukt zurückgeführt werden.